

Original document

IAP6 Rec'd PCT/PTO 30 DEC 2005

## Unalloyed grey cast iron for Pauling vessels

Patent number: DE3311185  
Publication date: 1984-09-27  
Inventor: PLESSEN HELMOLD VON DR (DE); BANDEL WOLFGANG DR (DE); WALDNER GUENTHER DIPL ING (DE); ROSENAU MANFRED DIPL ING (DE)  
Applicant: HOECHST AG (DE)  
Classification:  
- international: (IPC1-7): C22C37/10  
- european:  
Application number: DE19833311185 19830326  
Priority number(s): DE19833311185 19830326

[View INPADOC patent family](#)[Report a data error here](#)

### Abstract of DE3311185

For Pauling vessels which serve for the concentrating sulfuric acid, unalloyed perlitic grey cast iron is used which contains 3.3 to 3.7% C, less than 1.5% Si, 0.1-0.7% Mn, a maximum of 0.08% P and a maximum of 0.08% S. The Brinell hardness of the cast iron should be between 160 and 190 HB.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

### Description of DE3311185

#### Unlegierter Grauguss für Pauling-Kessel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines unlegiertensiliziumarmen Graugusses bestimmter Härte für Pauling-Kessel.

Abfallschwefelsäure wird vielfach nach dem von H. Pauling in der deutschen Patentschrift 299774 beschriebenen Verfahren regeneriert. Dabei wird die etwa 70 Ziege Abfallschwefelsäure einer Abtriebskolonne zugeführt, die auf einen als Destillationsblase dienenden Kessel aus grauem Gusseisen montiert ist. Der mit Gas oder Mineralöl befeuerte Kessel ist mit siedender konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, die entsprechend dem Zufluss abgezogen und gekühlt wird. Das in der Abfallsäure enthaltene Wasser verlässt die Abtriebskolonne als 130 bis 150 °C heisser Dampf.

Eine Beschreibung des Verfahrens findet sich in den Dechema Monographien Bd. 86 (1980), S. 197 - 218.

Die als Destillationsblase dienenden Kessel und Deckel werden aus unlegiertem lamellaren Grauguss angefertigt.

DEUTSCHE  
BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

Offenlegungsschrift  
DE 3311 185 A1

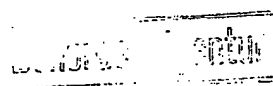
Int. Cl. 3:  
C22 C 37/10

Aktenzeichen: P 33 11 185.5  
Anmeldetag: 26. 3. 83  
Offenlegungstag: 27. 9. 84

DE 3311 185 A1

Anmelder:  
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

Erfinder:  
Plessen, Helmold von, Dr., 6240 Königstein, DE;  
Bandel, Wolfgang, Dr., 6239 Eppstein, DE; Waldner,  
Günther, Dipl.-Ing.(FH), 6360 Friedberg, DE;  
Rosenau, Manfred, Dipl.-Ing.(FH), 4130 Moers, DE



Üfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

Unlegierter Grauguß für Pauling-Kessel

Für Pauling-Kessel, die zum Konzentrieren von Schwefel-  
säure dienen, wird unlegierter perlitischer Grauguß verwen-  
det, der 3,3 bis 3,7% C, weniger als 1,5% Si, 0,1-0,7% Mn,  
maximal 0,08% P und maximal 0,08% S enthält. Die Brinell-  
härte des Gußeisens soll zwischen 160 und 190 HB liegen.

25-00-83

3311185

- 9 -

Patentansprüche:

HOE 83/F 046

1. Verwendung von unlegiertem perlitischen Grauguß für Pauling-Kessel, die zum Konzentrieren von Schwefelsäure dienen, enthaltend 3,3 - 3,7 % C; weniger als 1,5 % Si; 0,1 - 0,7 % Mn; maximal 0,08 % P und maximal 0,08 % S, dadurch gekennzeichnet, daß die Brinellhärte zwischen 160 und 190 HB liegt.
- 5 2. Verwendung eines grauen Gußeisens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Brinellhärte zwischen 165 und 185 liegt.
- 10 3. Verwendung eines grauen Gußeisens nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Brinellhärte zwischen 170 und 180 HB liegt.

Unlegierter Grauguß für Pauling-Kessel

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines unlegierten siliziumarmen Graugusses bestimmter Härte für Pauling-Kessel.

- 5 Abfallschwefelsäure wird vielfach nach dem von H. Pauling in der deutschen Patentschrift 299774 beschriebenen Verfahren regeneriert. Dabei wird die etwa 70 %ige Abfallschwefelsäure einer Abtriebskolonne zugeführt, die auf einen als Destilla-
- 10 tionsblase dienenden Kessel aus grauem Gußeisen montiert ist. Der mit Gas oder Mineralöl befeuerte Kessel ist mit siedender konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, die entsprechend dem Zufluß abgezogen und gekühlt wird. Das in der Abfallsäure enthaltene Wasser verläßt die Abtriebskolonne
- 15 als 130 bis 150°C heißer Dampf.

Eine Beschreibung des Verfahrens findet sich in den Dechema-Monographien Bd. 86 (1980), S. 197 - 218.

- 20 Die als Destillationsblase dienenden Kessel und Deckel werden aus unlegiertem lamellaren Grauguß angefertigt.

- Untersuchungen des grauen Gußeisens technischer Pauling-Kessel haben gezeigt, daß das Material lamellare Graphitstrukturen
- 25 von etwa I A3 bis I C3 gemäß VDG-Merkblatt P 441 (Stahl-Eisen-Prüfblatt 1560-57) in perlitischer Matrix und die Zusammensetzung C 3,2 - 3,5 %; Si 1,6 - 1,8 %; P 0,2 - 0,6 %; S 0,1 - 0,15 %; Mn 0,35 - 0,65 %; Cr 0,05 - 0,2 %; Ni 0,04 - 0,08 %; Cu 0,07 - 0,1 %; Sn 0,01 - 0,02 % aufweist.

- 30 Die Graugußkessel der Pauling-Apparate sind der Korrosion durch die heiße konzentrierter Schwefelsäure ausgesetzt. Die Korrosion ist abhängig vom Wärmeübergang sowie vom Korrosionspotential des Gußeisens gegenüber der heißen Schwefelsäure. Bei geeigneter Führung des Prozesses wird das Gußeisen
- 35

in der siedenden konzentrierten Schwefelsäure passiviert, indem es sich mit einer dünnen Schicht von Eisen(III)-verbindungen bedeckt. Bei den mit Rührern ausgestatteten Kesseln wird ein durchschnittlicher Korrosionsverlust von  
5 8 - 10 mm/a = 20 mg/cm<sup>2</sup>·d beobachtet.

Sinkt der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Gehalt der Schwefelsäure unter 94 % oder enthält die Säure reduzierend wirkende organische Bestandteile, so wird Passivierung des Kesselmaterials erschwert  
10 und es tritt verstärkte Korrosion ein. Wird in den Kesseln zu schnell gerührt, so wirkt ausgeschiedenes kristallines Eisensulfat erodierend auf das Kesselmaterial ein und der Korrosionsschutz durch Passivierung wird vermindert.

Es ist bekannt (O. Simmersbach, Gießerei-Ztg. 2 (1905), 561), daß das Korrosionsverhalten von feuerbeständigem Guß verbessert werden kann, wenn der Guß rasch abgekühlt wird. Ein solcher Guß ist hart und weist einen hohen Gehalt an gebundenem Kohlenstoff auf, der in Form von Eisencarbid in der  
20 Matrix enthalten ist. Mit steigendem Gehalt an gebundenem Kohlenstoff erhöht sich die Brinellhärte des Gußeisens. Das Ziel eines harten Gusses erreicht man bei bestimmter Wanddicke ferner durch Verkürzung der Abkühlungsdauer des Eisengusses oder durch Verminderung des Sättigungsgrades des  
25 Gußeisens. Auch das Legieren mit Elementen wie Cr, Cu, Mo, Ni kann zur Härtung dienen. Es werden so beispielsweise Brinellhärten von 200 bis 250 bei einer Wanddicke von 60 - 70 mm erreicht. Wie mit wachsender Härte die Korrosionsbeständigkeit zunimmt, zeigt Figur 1 für die Kessel mit den  
30 Brinellhärten

Kessel A	143, 164, 174 HB 2,5/187,5
Kessel B	191, 198, 202 HB 2,5/187,5
Kessel C	198, 202, 211 HB 2,5/187,5

35 Auf der Ordinate ist die Korrosion unterhalb des Rührers in mm aufgetragen. Wird der Guß hart ausgeführt, riskiert nach Untersuchungen des Anmelders der Hersteller aber eine schlechtere thermische Beständigkeit der Kessel. Über die

- 3 - 4

Korrosion hinaus werden die Kessel durch die hohen Feuerungs-  
temperaturen von 800 - 1 100°C stark beansprucht. Die Praxis  
zeigte, daß besonders feuerbeständige Kessel wenig säurefest  
waren und umgekehrt. Bei zu geringer thermischer Beständig-  
5 keit besteht die Gefahr, daß die Kessel reißen, unter Umstän-  
den sogar Stücke der Wand herausbrechen, und die heiße Säure  
in den Feuerraum fließt (FIAT Microfilm K-18, Bild 555).

Wird demgegenüber der Kesselguß weich ausgeführt, so ist das  
10 Material schlechter passivierbar und es ergeben sich leicht  
Schäden durch den Betrieb des Rührers. Auch sind beschleunigt  
Auswaschungen an der Phasengrenze zu erwarten. So zeigte ein  
Kessel, der 60 - 70 mm Wanddicke hatte, nach 6 Betriebsmona-  
ten eine bis zu 50 mm tief ausgewaschene, etwa 50 mm breite  
15 Rille im halbkugelförmigen Boden des Kessels, die einen  
Kreis von 600 mm Durchmesser unterhalb des Rührers bildete.  
Das Kesselmaterial hatte die Zusammensetzung C 3,53 %; Si  
1,65 %; Mn 0,28 %; P 0,15 %; S 0,080 %; Cr 0,055 %; Gefüge:  
Graphitstruktur lamellar I A-B 4-6; Matrix überwiegend  
20 perlitisch, ferritische Bereiche (ca. 30 Vol.-% Ferrit). Die  
Brinellhärte betrug 143, 153, 156 HB 2,5/187,5.

Bei Härtewerten von  $\geq 200$  bestimmt weniger das Korrosions-  
verhalten als die thermische Beständigkeit die Lebensdauer  
25 der Kessel. Dies macht die folgende Übersicht deutlich:

Kessel Nr.	Standzeit Monate	Härte HB	Ursache für den Aus- tausch des Kessels
30 1	28	184, 195, 198, 202, 211	Riß (Kesselwand durch- gebrochen)
2	17	202, 211, 219	Riß
35 3	45	191, 198, 202	Riß
4	44	198, 202, 211	Auswaschung am Auslauf (65 mm tief)

Kessel Nr.	Materialzusammensetzung und -aufbau							Matrix
	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cu	% Ni	Graphitstruktur
1	3,23	1,66	0,51	0,28	0,13	0,081	0,046	lamellar I A3-4
								perlitisches, Phosphid- eutektikum mit ent- artetem Zementit
2	3,31	1,46	0,74	0,14	0,184	0,12	0,06	lamellar I A4-5
								perlitisches
3	3,93	1,25	0,59	0,22	0,116	0,081	0,046	lamellar I A3-4
								perlitisches, Phosphid- eutektikum, Mangan- sulfid
4	3,25	1,50	0,63	0,16	0,130	0,086	0,067	lamellar I A4-5
								Feinstreifiger Perlit

3311185

Es bestand daher die Aufgabe, für Pauling-Kessel ein graues Gußeisen aufzufinden, dessen Eigenschaften sowohl hohe Korrosionsbeständigkeit als auch günstigeres thermisches Verhalten gewährleisten.

5

Die beschriebenen Mängel können vermindert werden, wenn für Pauling-Kessel unlegierter perlitischer Grauguß mit lamellarem Graphit verwendet wird, der neben 3,3 - 3,7 % C und weniger als 1,5 % Si; 0,1 - 0,7 % Mn; maximal 0,08 % P und maximal 0,08 % S enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Brinellhärte zwischen 160 und 190 HB liegt. Die Brinellhärte liegt vorzugsweise zwischen 165 und 185 HB, insbesondere zwischen 170 und 180 HB.

10

15 Vorzugsweise wird die Brinellhärte hier gemäß DIN 50351 bestimmt, mithin als HB 2.5/187.5 (Gußeisen). Bei Streuung der einzelnen Werte ist es sinnvoll, den arithmetischen Mittelwert zu verwenden.

20 Nickel und Kupfer sollen fehlen, jedenfalls unter 0,4%, vorzugsweise unter 0,2 % liegen. Der Kohlenstoffgehalt des Kesselmaterials soll vorzugsweise zwischen 3,4 und 3,6 % C, der Siliciumgehalt zwischen 1,2 und 1,4 % liegen. Die Gehalte an P und S sollen vorzugsweise jeweils 0,03 - 0,08 % betragen.

25

Um eine perlitisches Matrix zu erzeugen und die gewünschte Härte zu erzielen, kann bei einer Wanddicke des Kessels von 60 - 70 mm die Zusammensetzung so eingestellt werden, daß sich entsprechend Gleichung

30

$$S_C = \frac{\% C}{4,26 - 0,31 \% Si - 0,33 \% P - 0,40 \% S + 0,027 \% Mn}$$

35 ein Sättigungsgrad  $S_C$  zwischen 0,85 und 1,00 ergibt.



Grobe Graphitlamellen als Bestandteile des Gußeisens verschlechtern die Korrosionsbeständigkeit des Materials in siedender konzentrierter Schwefelsäure. Andererseits steigert grobe Graphitstruktur die thermische Beständigkeit des  
5 Gußeisens. Die Lamellengröße wird durch Sättigungsgrad, Abkühlungsgeschwindigkeit und Impfung bestimmt. Soweit die übrigen Forderungen es ermöglichen, sollte die Lamellenform und -größe I A3-4 gemäß VDG Merkblatt P 441 angestrebt werden. Carbidbildende Legierungselemente, z. B. Cr, sollten  
10 in den erfindungsgemäß verwendbaren Gußeisen nicht oder nur in Spuren ( $<0,1\%$ ) vorhanden sein.

Es ist überraschend, daß das erfindungsgemäß verwendete unlegierte Gußeisen eine bessere Korrosionsbeständigkeit  
15 aufweist als unlegierter Grauguß von erheblich höherer Härte.

Es ist ferner überraschend, daß die Härte ein geeignetes Kriterium für die Auswahl der Kessel ist, da bisher die  
20 Kessel erfahrungsgemäß aus einem Gußeisen nach DIN 16 91 bestimmter Zugfestigkeit angefertigt wurden. So war es üblich, ein Kesselmaterial mit einer Zugfestigkeit aus dem Bereich GG 18 - GG 25 auszuwählen. GG 20 entspricht einem Gußeisen mit der Zugfestigkeit  $200 \text{ N/mm}^2$ . Dabei blieben  
25 die chemische Zusammensetzung und die Härte des so definierten Gußeisens im Rahmen der durch die Metallurgie gegebenen Grenzen dem Gießer überlassen.

Für eine geforderte Zugfestigkeit von  $200 \text{ N/mm}^2$  kann das  
30 Gußeisen der in Anspruch 1 angegebenen Zusammensetzung in Härten von 150 bis 220 HB gegossen werden.

Es hätte beispielsweise näher gelegen, statt der Härte den Elastizitätsmodul oder die Temperaturwechselbeständigkeit  
35 als Kriterium heranzuziehen.

Die bisherige Praxis, die Zugfestigkeit gemäß DIN-Norm zur Auswahl des Kesselmaterials heranzuziehen, hatte für die Lebensdauer der Kessel nur untergeordnete Bedeutung.

# 5 Beispiel 1

Für die Versuche wurden jeweils zwei Proben des grauen Gußeisens 1, 2, 3 oder 4 eingesetzt. Analysen und Aufbau der vier grauen Gußeisen gibt die Tabelle wieder:

10	Proben	% C	% Si	% Mn	% P	% S	Brinellhärte (HB 2,5/187,5)
	1	3,51	1,33	0,50	0,017	0,018	164 - 182
15	2	3,47	2,31	0,47	0,61	0,14	207, 211, 221
	3	3,25	1,87	0,52	0,03	0,03	211, 219, 224
	4	3,11	2,90	0,70	0,022	0,082	224, 234, 236

20	Proben	Graphitstruktur	Matrix
	1	I A3-4	perlitisches
25	2	I D7	vorwiegend perlitisches, Phosphideutektikum
	3	I A 3-4, D8	perlitisches, Spur Ferrit
	4	I E5	perlitisches, kaum Ferrit

Zur Messung in aktivem Zustand des Gußeisens wurden jeweils die zwei Graugußproben ( $\varnothing$  ca. 30 mm, Dicke ca. 5 mm) in einen 1 l-Rundkolben eingelegt und mit 1 kg analytisch reiner konzentrierter Schwefelsäure unterschiedlichen Gehalts 24 h lang unter Rückfluß gekocht. Da bei der Korrosionsreaktion Wasser gemäß  $2 \text{ Fe} + 6 \text{ H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{ SO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$  gebildet wird, sind die Versuchsergebnisse in den Figuren 2 - 5 für die Anfangskonzentrationen der Schwefelsäure aufgetragen. Auf der Ordinate ist die Korrosionsgeschwindigkeit in  $\text{mg/cm}^2 \cdot \text{d}$  aufgetragen.

Gemäß Figur 2 und 3 zeigt das erfindungsgemäße Gußeisen 1 im aktiven Zustand ein günstigeres Korrosionsverhalten bei geringerer Härte als die unlegierten Gußeisen 2 - 4. Auch gegenüber einem Gußeisen, das als speziell schwefelsäurebeständiger Werkstoff im Handel ist (Probe 4), zeigt das erfindungsgemäß anwendbare Gußeisen (Probe 1) überlegene Eigenschaften. Die (Figur 3) mit  $\boxplus$  und  $\boxtimes$  gekennzeichneten Versuchswerte wurden erhalten unter Abdestillieren des Wassers.

#### 10 Beispiel 2

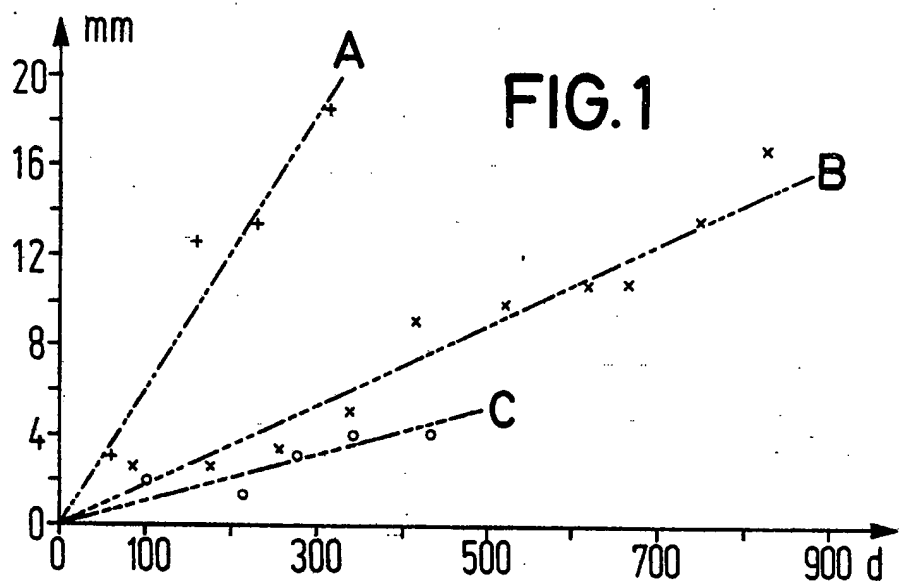
Zur Bestimmung der Korrosion im passiven Zustand des Gußeisens wurden bei jedem Versuch zwei Proben des Materials 1, 2, 3 oder 4 in einen 1 l-Rundkolben eingelegt, 1 kg analytisch reine konzentrierte Schwefelsäure unterschiedlichen Gehalts sowie 20 - 25 mg  $\text{PtO}_2$  als Passivator gemäß DE-PS 2627536 zugegeben. Dann wurde das Korrosionsgemisch 24 h lang unter Rückfluß gekocht. Figuren 4 und 5 stellen die Ergebnisse (Korrosionsgeschwindigkeit) als Funktion der Schwefelsäurekonzentration bei Versuchsbeginn dar. Auch hierbei zeigt das erfindungsgemäße Gußeisen 1 im Vergleich zu den Werkstoffen 2, 3 oder 4 ein günstigeres Korrosionsverhalten.

- 10 -

- Leerseite -

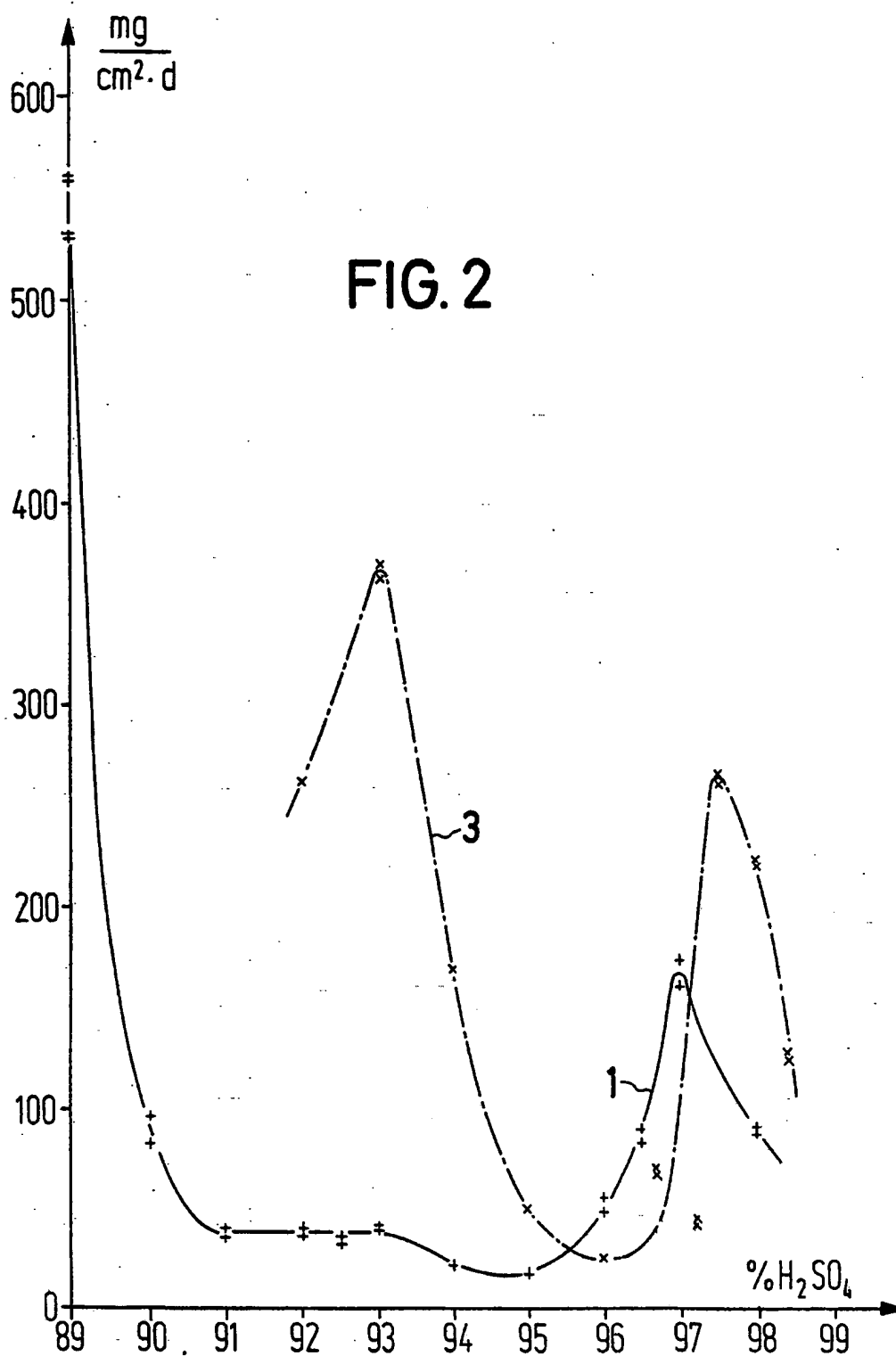
15

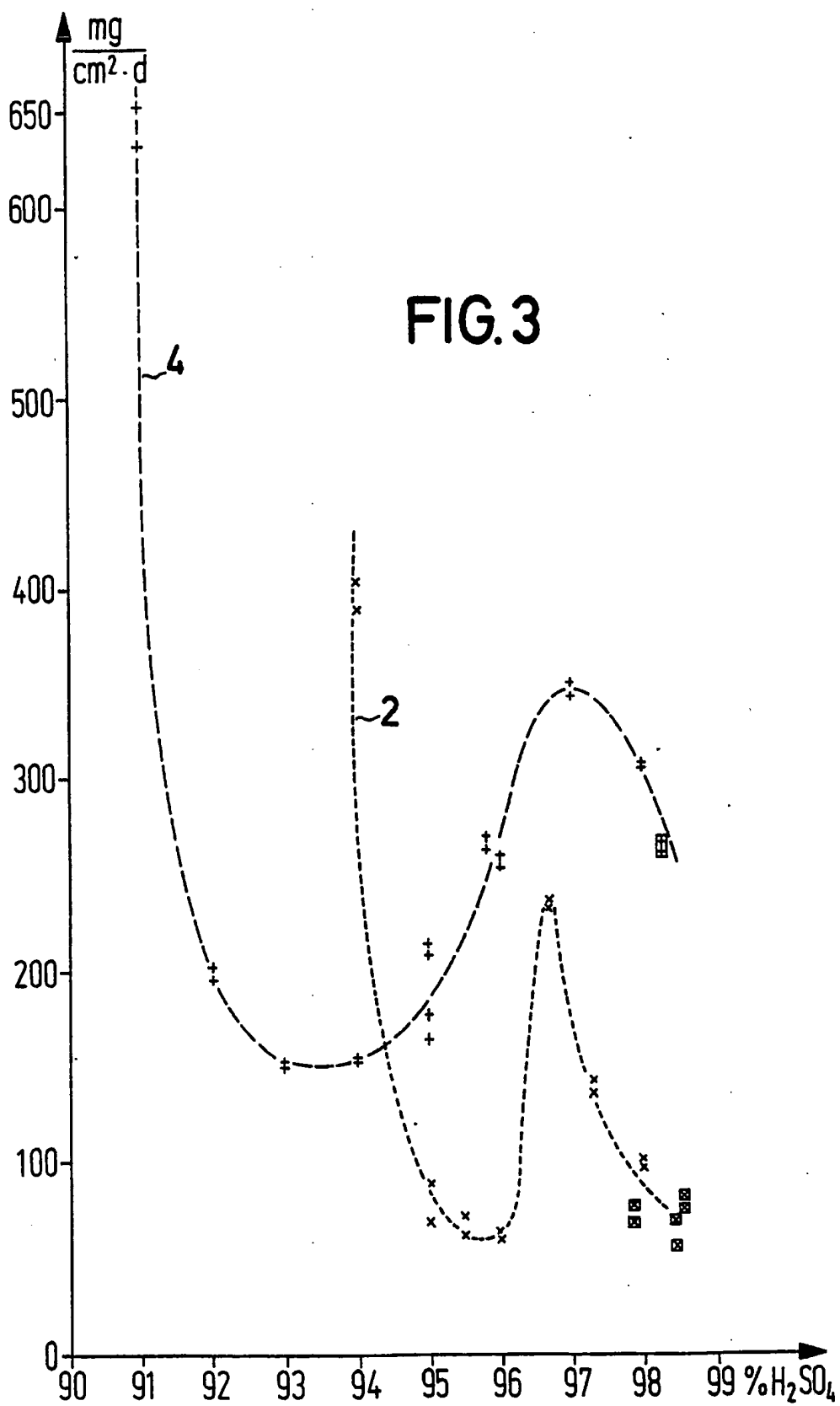
Nummer: 33 11 185  
Int. Cl.<sup>3</sup>: C 22 C 37/10  
Anmeldetag: 26. März 1983  
Offenlegungstag: 27. September 1984

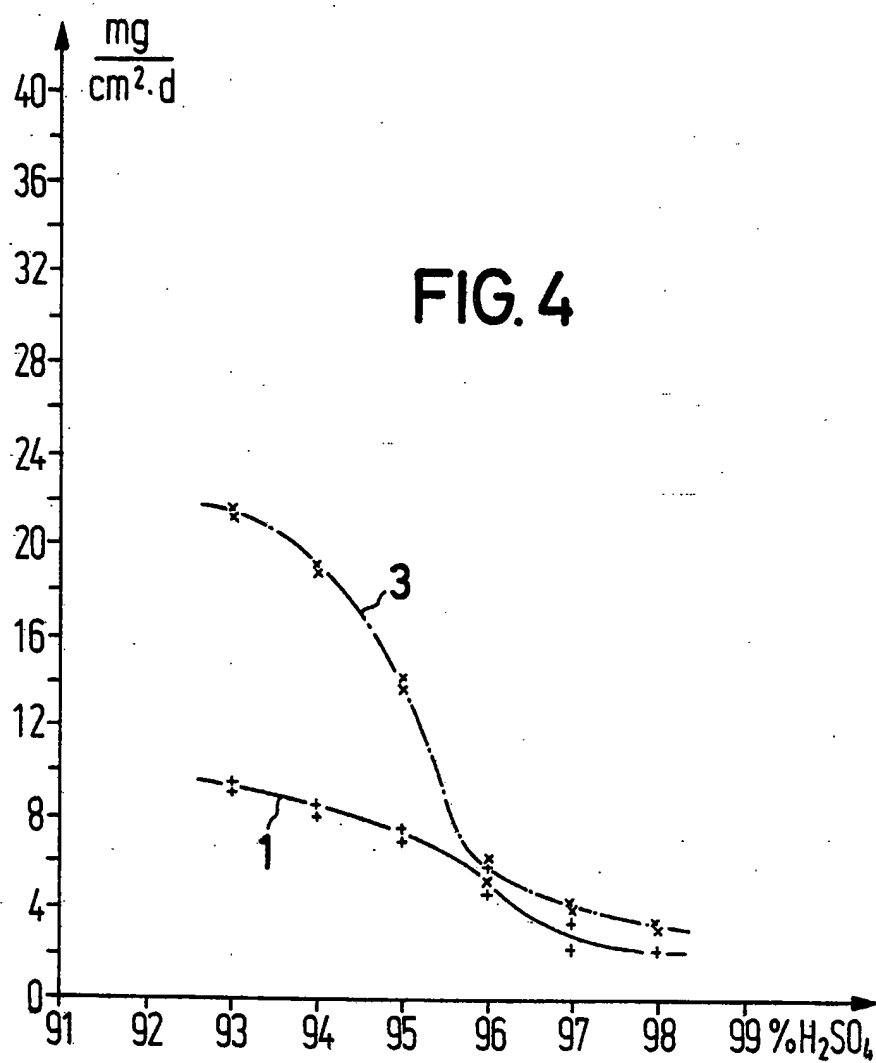


A-7.

FIG. 2









14.

